

Determinação de Terras Raras e Outros Elementos Traços em Rochas Através de Análise por Ativação Neutrônica*

L. T. ATALLA, M. S. M. MANTOVANI, L. S. MARQUES e M. A. SOUSA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 01000 São Paulo e Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 01051 São Paulo, SP; Observatório Nacional, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 20921 Rio de Janeiro, RJ

(Com 6 figuras no texto)

INTRODUÇÃO

Os elementos presentes em níveis de traços nas rochas têm sido sistematicamente considerados tanto em estudos em pequena escala (problemas petrogenéticos) como em grande escala (problemas geodinâmicos). Isto se deve ao fato bem conhecido destes elementos tenderem a substituir os elementos maiores nos retículos cristalinos dos minerais, de acordo com a composição e com as condições de pressão e temperatura a que a rocha é submetida. Em princípio, os comportamentos destes elementos podem ser modelados pelas leis das soluções diluídas da físico-química e, portanto, os estudos das distribuições destes elementos nas rochas possibilitam realizar algumas inferências sobre os processos de gênese e diferenciação destas rochas.

Uma técnica freqüentemente adotada para a detecção dos elementos traços é a análise por ativação neutrônica. Esta técnica é bastante sensível para uma grande variedade de elementos traços de interesse geoquímico, fornecendo resultados com boas precisão e exatidão.

Neste trabalho, descreve-se a metodologia de análise de rochas por ativação neutrônica, desenvolvida através da colaboração entre o *Instituto Astronômico e Geofísico da USP*,

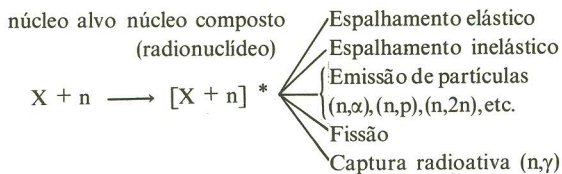
o *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)* e o *Observatório Nacional*. Foi possível implementar uma metodologia capaz de detectar satisfatoriamente bem, as concentrações de Sc, Rb, Sr, Co, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th e U. Este trabalho inscreveu-se em uma tarefa mais abrangente, na qual se logrou medir as concentrações destes elementos traços em rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). Num artigo em separado discutem-se as interpretações dadas às distribuições de elementos traços encontradas (Mantovani e colaboradores, em publicação).

METODOLOGIA

A análise por ativação neutrônica baseia-se em uma reação nuclear. Quando um nêutron interage com um núcleo alvo, é formado um núcleo composto. Este núcleo composto permanece num estado excitado (denotado por *) durante um intervalo de tempo devido à alta energia cinética do nêutron e da sua energia de ligação ao núcleo. Quando ocorre a desexcitação do núcleo composto esta pode se dar através de uma variedade de formas, dependendo da seção de choque de cada reação nuclear e do nível energético de excitação do núcleo composto. Esquemáticamente,

* Aceito para publicação em 12 de novembro de 1984; credenciado por U. G. CORDANI.





A captura radioativa (n,γ) é a forma de decaimento mais comumente empregada na análise por ativação neutrônica de materiais geológicos, graças ao poder de penetração dos raios γ e a utilização intensiva dos detectores Ge(Li) e Ge hiperpuro, de altas resoluções e boas eficiências.

A determinação da concentração de um elemento em uma amostra pode ser feita por dois métodos. O primeiro, o método absoluto, envolve o conhecimento de parâmetros tais como a seção de choque do elemento, a abundância do nuclídeo estável, a constante de decaimento (λ) do radionuclídeo, bem como seu esquema de decaimento e o fluxo de nêutrons. No segundo, o método relativo, o elemento X na amostra é irradiado conjuntamente com uma quantidade conhecida do mesmo elemento X em um padrão. Este é um método bastante útil quando se necessita determinar um grande número de elementos em um grande número de amostras e, por isso, foi adotado neste trabalho. Entretanto, é necessário dispor-se de um padrão único para os vários elementos. Felizmente, isso é possível no trato de materiais geológicos e aqui foram intensamente utilizados os padrões BCR-1 e G-2, distribuídos pelo *United States Geological Survey*. Para estes padrões existem compilações (p.ex., Flanagan, 1973 e Abbey, 1980) que apresentam as concentrações de um grande número de elementos de interesse geológico.

Quanto às fontes de nêutrons, as mais comuns são os reatores nucleares, que produzem desde nêutrons térmicos e epitérmicos a médios e rápidos. Neste trabalho foi utilizado o reator *IEA-1 do IPEN*.

Em qualquer atividade de laboratório o primeiro passo a ser tomado é o de avaliar a

sensibilidade e a confiabilidade da metodologia experimental adotada. Assim foi feito, e obteve-se uma particular situação "ótima" de detecção de elementos traços, e que é descrita a seguir.

ANÁLISE INSTRUMENTAL POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AIAN)

Foram preparadas alíquotas dos padrões BCR-1, G-2 para irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos. Trabalhou-se com amostras pulverizadas, de granulação inferior a 100 mesh, ou seja, de diâmetro inferior a 0,15 mm, e a massa de cada alíquota variou em torno de 100 mg. As alíquotas foram embaladas de duas maneiras distintas. Aquelas que seriam irradiadas com nêutrons térmicos foram embaladas em envelopes plásticos, selados, e novamente embaladas em envelopes de fina folha de alumínio (comercial). As alíquotas destinadas à irradiação epitermal foram embaladas em dois envelopes de folhas de alumínio. Isto se deve ao fato dos envelopes plásticos não suportarem períodos prolongados de irradiação, como o foram as ativações epitérmicas. Foram formados conjuntos de alíquotas, intercalando-se os padrões num total de 4 alíquotas por padrão. Em alguns casos foram inseridas alíquotas do padrão JB-1 (distribuído pelo *Serviço Geológico Japonês*) ou das mencionadas amostras pertencentes à Formação Serra Geral, perfazendo até um total de 16 alíquotas por conjunto. Cada conjunto de alíquotas foi encerrado em um cilindro de alumínio de uso do reator nuclear do *IPEN*. No caso das irradiações epitérmicas foi necessário revestir estes cilindros com um material absorvedor (com alta seção de choque) de nêutrons térmicos, e utilizaram-se folhas de cádmio com cerca de 1 mm de espessura.

Os períodos de irradiação utilizados foram de 2 dias (cerca de 16 horas) para as ativações térmicas e de 9 dias (cerca de 72 horas) para as irradiações epitérmicas*. Os fluxos de

* No caso do *IPEN* as irradiações são efetuadas num período de 8 horas diárias.

nêutrons foram de cerca de $10^{12}n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ para as ativações epitérmicas, e de cerca de $10^{13}n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ para as ativações térmicas.

Após as irradiações, as alíquotas foram transferidas para envelopes de alumínio não irradiados, a fim de evitar interferências causadas por impurezas existentes nos envelopes irradiados. Através de testes previamente efetuados, verificou-se a presença significativa dos elementos Cr, La, Sm, Hf, Co, U (Marques, 1983).

Para as amostras que sofreram ativação epitermal aguardou-se um tempo de decaimento (resfriamento da amostra) de 3 a 4 dias, antes da realização da primeira contagem, que determinava os radionuclídeos de meias-vidas curtas. Os tempos de contagens destas medidas foram de 50 minutos. Após novo período de decaimento, de 10 a 12 dias, foram realizadas contagens de 100 minutos, a fim de detectar os radionuclídeos de meias-vidas longas.

Para as amostras que sofreram ativação termal aguardou-se um tempo de decaimento de 12 a 14 dias e fez-se uma única contagem de 100 minutos.

O sistema de detecção de radiação gama utilizado consistiu em um detector Ge(Li) ORTEC acoplado a um analisador multicanal HP de 4096 canais, e este, por sua vez, a um microcomputador HP (Fig. 1). O detector apresentou uma resolução em torno de 3,5 KeV para o pico de absorção total do ^{60}Co em 1332,49 KeV, durante todo o trabalho.

Um espectro gama típico do padrão BCR-1, ativado termicamente, conforme descrito acima, é apresentado na Figura 2a e, epitérmicamente, nas Figuras 3a e b. A análise dos espectros gama foi realizada por técnicas de "suavização" e cálculos descritos em Lima e Atalla (1974) e a identificação dos radionuclídeos de interesse (Tabela I) foi realizada com base nos dados da literatura especializada (Lederer *et al.*, 1978; Laul, 1979; Yule & Grimm, 1980).

Havendo identidade nos demais parâmetros (tipo de ativação, sistema detector, geo-

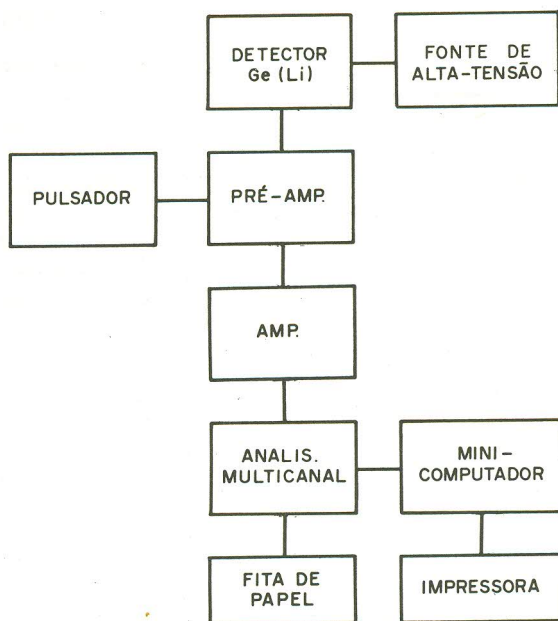


Fig. 1 — Esquema do sistema de detecção de radiação gama e armazenamento de dados utilizado neste trabalho.

metria, procedimentos de laboratório, etc.), resta somente avaliar o quanto diferentes matrizes silicáticas poderiam diferir no grau de autoabsorção e na qualidade dos valores conhecidos de concentrações de elementos traços.

Foram, portanto, calculados os coeficientes de atenuação da radiação gama dos padrões geológicos, conhecendo-se as suas composições (Flanagan, 1973) e os coeficientes de atenuação para diferentes elementos (White, 1957). Como na compilação de White estão listados os coeficientes de atenuação do silício, alumínio, ferro e sódio, os valores obtidos constituíram uma aproximação dos reais coeficientes de atenuação e correspondem, em massa, a 84% do BCR-1 e 91% do G-2 (Tabela II) (Sousa, 1983).

Verifica-se que os coeficientes de atenuação dos dois padrões são praticamente equivalentes, com uma diferença máxima de 12% para fótons gama, com energias próximas a 100 KeV. Pode-se afirmar que os efeitos de autoabsorção são aproximadamente equivalentes. Desta forma, as concentrações dos elementos estudados nas alíquotas do padrão G-2, foram calculadas em relação à alíquota do padrão BCR-1, situada na posição mais

TABELA I
Elementos Traços Identificados

Elemento	Radio-núclídeo detectado	Tipo de ativação	Meia-vida	Abundância do núclídeo estável (%)	Energia do raio γ detectado (KeV)	Intensidade relativa do raio γ (%)	Seção de choque para nêutrons térmicos (barn)	Ressonância para nêutrons epitérmicos (barn)
Sc	⁴⁶ Sc	E	83,80d	100	889	100	84	11
Cr	⁵¹ Cr	T	27,70d	4	320	100	16,0	8,5
Rb	⁸⁶ Rb	E	18,8 d	72	1078	100	0,45	7
Sr	⁸⁵ Sr	E	64,8 d	56	514	100	0,57	7,5
Sb	¹²² Sb	E	2,68d	57	564	100	6,16	205
Cs	¹³⁴ Cs	E	2,062a	100	796	89	30	480
Ba	¹³¹ Ba	E	12,0 d	0,101	496	28	11	165
La	¹⁴⁰ La	E	1,68d	99,9	1595	100	9,2	11,4
Ce	¹⁴¹ Ce	E	32,5 d	88,5	146	100	0,58	0,49
Nd	¹⁴⁷ Nd	T(ARAN)	11,0 d	17,2	531	45	1,3	3
Sm	¹⁵³ Sm	E	1,95d	26,6	103	100	210	2900
Eu	¹⁵² Eu	T	12,4 a	47,8	1408	65	5300	7000
Gd	¹⁵³ Gd	T(ARAN)	241,6 d	0,20	98	100	10	340
Tb	¹⁶⁰ Tb	E	72,1 d	100	879	100	25	400
Yb	¹⁶⁹ Yb	T	32,0 d	0,135	177	55	3200	25000
Lu	¹⁷⁷ Lu	T	6,71d	2,6	208	100	14	40
Hf	¹⁸¹ Hf	E	42,4 d	35,24	482	100	12,6	28
Ta	¹⁸² Ta	E	115 d	100	1189	40	22	700
Th	²³³ Pa	E	27,0 d	100	312	100	7,4	82
U	²³⁹ Np	E	2,35d	99,3	278	65	2,72	280

Exceto para o Nd e Gd, os valores apresentados referem-se à ativação AIAN: T = térmica e E = epitérmica.

TABELA II

Valores Aproximados dos Coeficientes de Atenuação para Radiação Gama, μ , dos padrões BCR-1 e G-2. Consideraram-se apenas as Frações em SiO₂, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃ e Na₂O, Correspondendo a 84% no BCR-1 e 91% no G-2

Energia (KeV)	$\mu(\text{cm}^2\text{g}^{-1})$					
	Si	Al	Fe	Na	BCR-1	G-2
100	0,172	0,161	0,344	0,151	0,195	0,174
150	0,139	0,133	0,183	0,130	0,144	0,139
200	0,125	0,120	0,138	0,118	0,126	0,124
300	0,107	0,103	0,106	0,102	0,106	0,106
400	0,0956	0,0922	0,0919	0,0912	0,0943	0,0947
500	0,0869	0,0840	0,0828	0,0833	0,0857	0,0861
600	0,0804	0,0777	0,0761	0,0770	0,0792	0,0799
800	0,0706	0,0682	0,0664	0,0677	0,0695	0,0699
1000	0,0635	0,0613	0,0595	0,0608	0,0624	0,0629
1500	0,0517	0,0500	0,0484	0,0496	0,0509	0,0512

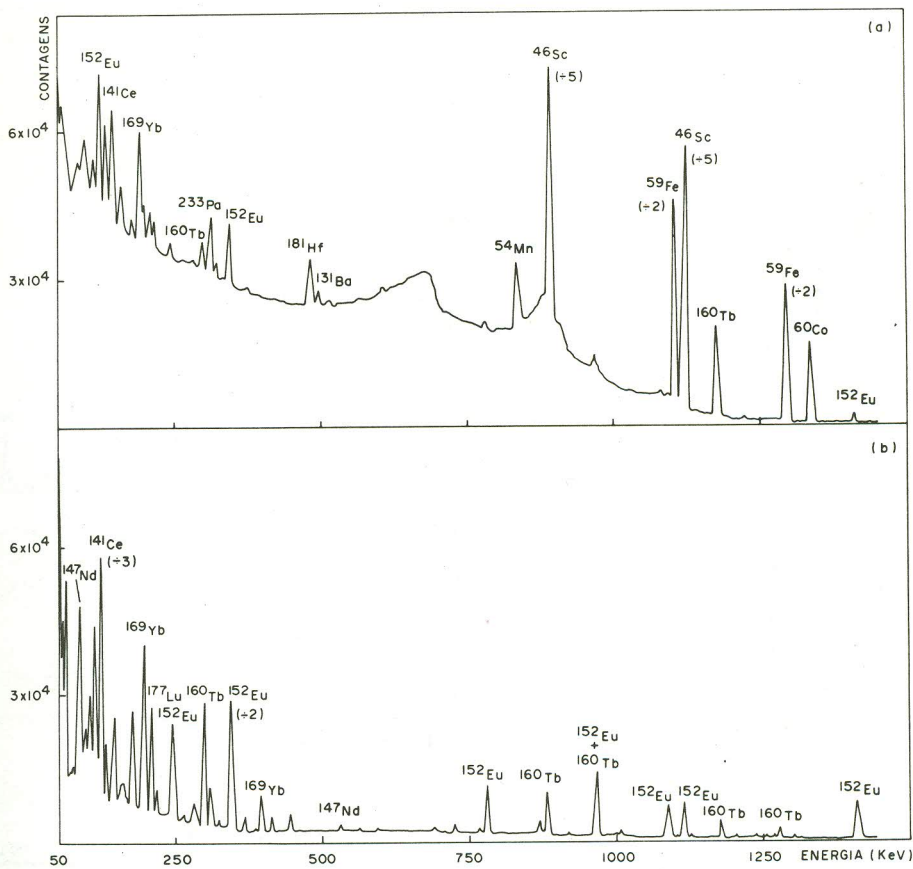


Fig. 2 — Espectro do padrão BCR-1 ativado termicamente durante 40 horas. a) após um tempo de resfriamento de 15 dias; b) após separação radioquímica.

central no cilindro irradiado. As demais alíquotas do padrão BCR-1 foram utilizadas na verificação da uniformidade do fluxo de nêutrons, e para a determinação da precisão do método experimental (Tabela V). O valor das concentrações dos vários elementos foi calculado utilizando-se a expressão:

$$C_x = C_{x_p} \frac{A_x^* m_p}{A_{x_p}^* m} \exp [\lambda_x^* (t - t_p)]$$

e os erros associados por

$$\sigma_{C_x} = C_x \left[\left(\frac{\sigma_{A_x^*}}{A_x^*} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{x_p}^*}}{A_{x_p}^*} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_p}}{m_p} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{m} \right)^2 \right]$$

onde C_x é a concentração do elemento X, A_x^* é a atividade do radionuclídeo, m é a massa,

e t é o tempo de decaimento. O índice p denota os mesmos parâmetros para a alíquota tomada como padrão. No caso específico do Ce, o cálculo de concentração foi feito considerando-se a altura à direita do pico, ao invés da área total sob o pico, devido à interferência do ^{59}Fe (142,5 KeV) que deforma sensivelmente a parte esquerda do mesmo.

ANÁLISE RADIOQUÍMICA POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (ARAN)

A análise puramente instrumental permitiu determinar as concentrações de 19 elementos traços, dos quais 7 Terras-Raras (T-R). Entretanto, face à importância do grupo dos T-R na interpretação da gênese das rochas, era desejável que mais elementos desse grupo pudessem ser determinados. Foram tentadas algumas modificações na metodologia instrumental, tais como variação no tempo de irradiação

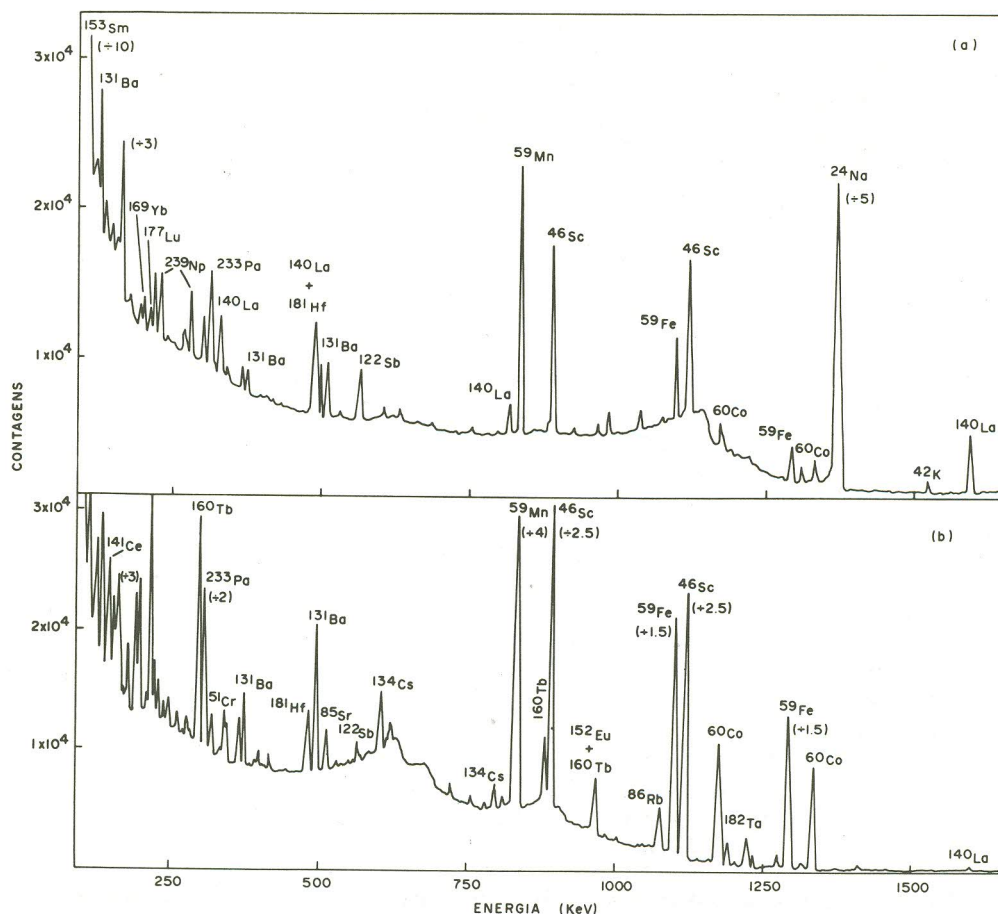


Fig. 3 — Espectro do padrão BCR-1 ativado epitermicamente durante 72 horas. a) após um tempo de resfriamento de 5 dias; b) após um tempo de resfriamento de 15 dias.

ação e emprego de um detector de fótons de baixas energias, com resultados muito insatisfatórios. Resolveu-se, então, proceder à implementação da ARAN dos padrões.

Dos T-R restantes o Nd e o Gd são os mais interessantes para determinação. Isto porque o Nd é um T-R leve, que permite uma melhor definição do fracionamento do grupo nos minerais e rochas, e também por recentemente ter atraído a atenção quanto ao seu fracionamento isotópico. O Gd é de grande importância por permitir determinar as anomalias de Eu (Frey *et al.*, 1968).

Os radionuclídeos mais favoráveis para a determinação destes elementos são o ^{147}Nd e o ^{153}Gd (Whitley *et al.*, 1979), cujas características estão dispostas na Tabela I. As determinações instrumentais dos Nd e Gd, através

destes isótopos, são muito prejudicadas pelo espalhamento Compton e radiação de frenamento produzidos, principalmente, pelo ^{46}Sc e ^{59}Fe e também pelas fortes interferências do ^{182}Ta e ^{233}Pa , que apresentam picos de absorção total em 100 KeV e 98 KeV, respectivamente.

Aliquotas de cerca de 100 mg dos padrões pulverizados foram acondicionadas em dois envelopes de alumínio, formando conjuntos para irradiação. Os conjuntos foram irradiados com nêutrons térmicos, durante 5 dias (cerca de 40 horas), a um fluxo de aproximadamente $10^{13}\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Após 14 dias de decaimento, para remover as interferências de meias-vidas curtas, realizava-se a separação radioquímica do grupo dos T-R (Sousa *et al.*, 1982) como é indicado na Figura 4.

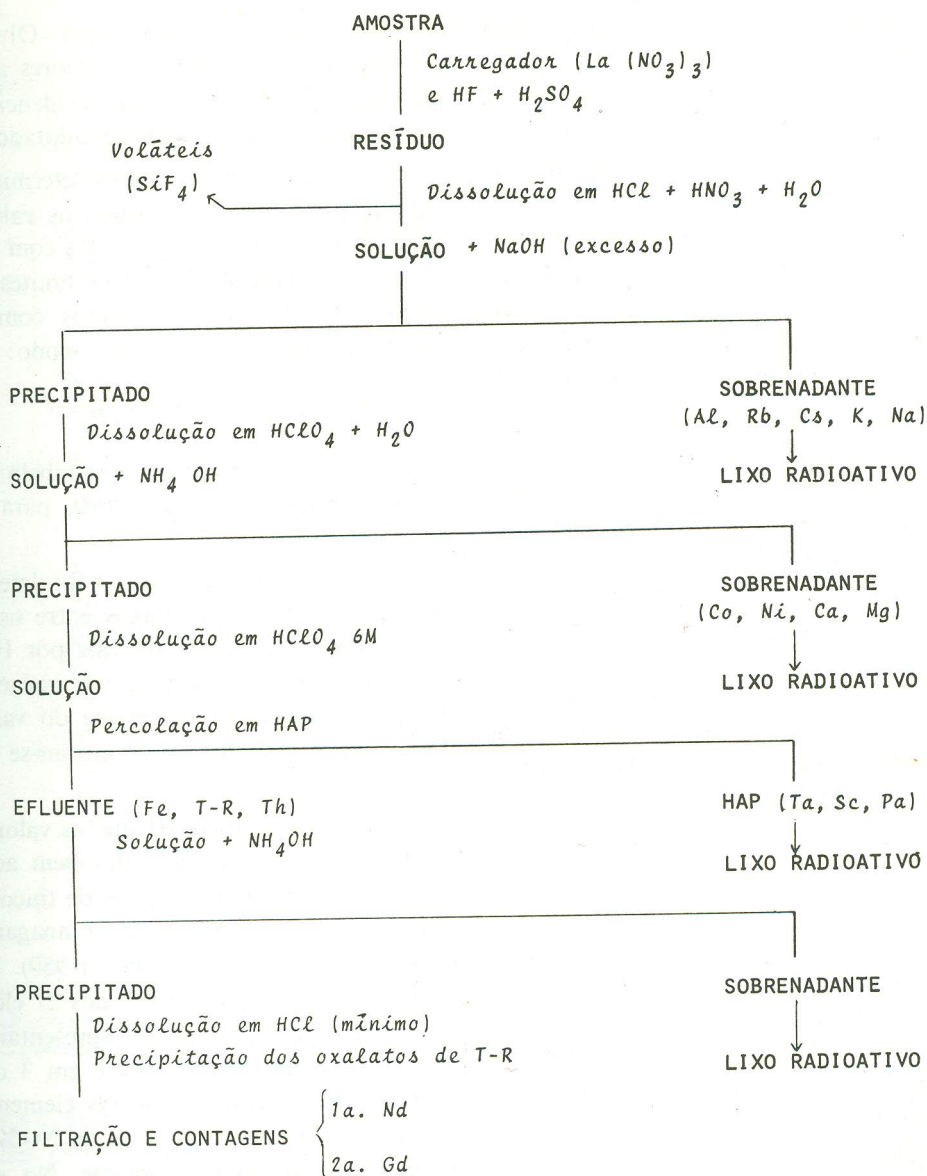


Fig. 4 — Diagrama esquemático do procedimento adotado para a separação radioquímica.

A eficiência do processo de separação química aqui descrito pode ser verificada examinando-se a Figura 2b, que corresponde ao espectro da Figura 2a, após este procedimento. Observa-se aí como os elementos interferentes foram completamente removidos, simplificando o espectro gama e permitindo as determinações de Nd e Gd.

O valor da concentração destes dois elementos, em cada alíquota, foi obtido pelo mesmo procedimento descrito no item anterior, após efetuar a correção devida ao rendimento

no processo de separação química, obtida através da medida de atividade do ^{152}Eu (1408 KeV).

A separação radioquímica para os demais T-R apresentou resultados concordantes com aqueles da análise instrumental, apresentando desvios de mesma ordem de grandeza.

CRITÉRIOS ESTATÍSTICOS

Com a finalidade de avaliar a precisão e a confiabilidade da metodologia adotada,

foram utilizados alguns parâmetros e testes estatísticos próprios para o caso em que o número de medidas é pequeno. Este tipo de análise requer o conhecimento dos valores "verdadeiros" das grandezas medidas que, no presente trabalho, foi efetuada para o padrão G-2.

Em uma primeira etapa, para cada elemento químico, foram efetuadas medidas das concentrações das alíquotas do padrão G-2 (em geral em torno de 3) presentes em cada cilindro irradiado.

Com os valores médios obtidos para as diversas irradiações, verificou-se a homogeneidade de cada conjunto com auxílio de teste de r_{\min} e r_{\max} (Nalimov, 1963) que elimina dados anômalos, que podem distorcer muito os resultados finais, quando o número de medidas é pequeno.

Para a utilização desse teste estatístico, foram calculados os parâmetros para os valores mínimo e máximo de cada conjunto, através das expressões:

$$r_{\min} = (\bar{X} - X_{\min}) / S_x ((n - 1) / n)^{1/2}$$

$$r_{\max} = (X_{\max} - \bar{X}) / S_x ((n - 1) / n)^{1/2}$$

onde \bar{X} é o valor médio do conjunto; X_{\min} e X_{\max} são os valores mínimos e máximos da população, respectivamente; n é o número de medidas independentes, isto é, o número de cilindros irradiados, e S_x é o desvio padrão, calculado pela expressão:

$$S_x = \left(\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1) \right)^{1/2}$$

Os valores de r_{\min} e r_{\max} , foram então comparados com aqueles tabelados para $(n - 2)$ graus de liberdade e 95% de nível de confiança (Nalimov, 1963). Para valores inferiores àqueles tabelados, o conjunto foi considerado homogêneo, caso contrário, o valor anômalo foi rejeitado e os cálculos foram reinicializados, até que os resultados se apresentassem homogêneos.

Na Tabela III encontram-se o número total de medidas independentes e o número

de valores que o teste rejeitou. Observou-se que houve poucos casos de valores anômalos rejeitados pelo teste, o que evidencia a boa reprodutibilidade do método adotado.

Na segunda etapa foram determinados os intervalos nos quais se situam os valores verdadeiros das grandezas, medidas com um grau de probabilidade de 95%. Tais limites de confiança (L.C.) foram calculados com auxílio da distribuição t de Student, sendo:

$$L.C. = \bar{X} \pm t S_x n^{-1/2}$$

onde t é o valor obtido em uma tabela bicaudal da distribuição t (Beyer, 1968), para $(n - 1)$ graus de liberdade.

A exatidão dos resultados foi determinada através dos erros percentuais entre os valores calculados e aqueles fornecidos por Flanagan (1973) e Abbey (1980), uma vez que estes autores não fornecem a incerteza do valor proposto, e os resultados encontram-se na Tabela III.

Nota-se na Tabela III que os valores obtidos no presente trabalho são bem aceitáveis para análises multielementares de traços, sejam estes referidos aos valores de Flanagan (1973) bem como àqueles de Abbey (1980). No primeiro caso (Flanagan, 1973), dos 21 elementos químicos determinados, 14 apresentam erros percentuais inferiores a 10% e em 3 os erros situam-se entre 10% e 13%. Os elementos Tb, Yb, Sb e Cr apresentam erros de 20,4%, 20,5%, 44,0% e 28,6%, respectivamente. No segundo caso, 15 apresentam erros inferiores a 10%. Os elementos Tb, Yb, Sb, Cr e Sc apresentam erros de 14,0%, 18,6%, 18,3%, 50,0% e 17,1%, respectivamente. Não foi possível calcular o erro referente ao Lu, pois Abbey (1980) não fornece o valor de referência para este elemento no padrão G-2.

Observando-se os resultados obtidos, nota-se que os erros diminuem sensivelmente (Tb, Yb, Ce, e Sb) quando se toma como referência Abbey (1980), com exceção dos elementos Cr e Sc (Fig. 5).

A título de comparação, na Tabela IV encontram-se também os resultados obtidos

TABELA III

Concentrações Determinadas, no Presente Trabalho, para o Padrão G-2, com Relação aos Valores de Flanagan (1973) e Abbey (1980)

Elemento	Concentração (ppm)		Número total de determinações	Número de determinações desprezadas	Concentração calculada ¹		Concentração calculada ²	
	Flanagan (1973)	Abbey (1980)			(ppm)*	Erro percentual	(ppm)*	Erro percentual
La	96 ^m	92	9	0	90 ± 4	6,3	93 ± 4	1,1
Ce	150 ^r	160	9	0	169 ± 11	12,7	166 ± 11	3,8
Nd	60 ^m	58 [?]	8	0	61 ± 7	1,7	55 ± 6	5,2
Sm	7,3 ^m	7,2	9	0	7,1 ± 0,2	2,7	7,0 ± 0,2	2,8
Eu	1,5 ^r	1,4	10	1	1,41 ± 0,09	6,0	1,46 ± 0,09	4,3
Gd	5 ^e	5 [?]	9	1	4,6 ± 0,3	8,0	4,6 ± 0,3	8,0
Tb	0,54 ^r	0,5 [?]	9	1	0,43 ± 0,01	20,4	0,43 ± 0,01	14,0
Yb	0,88 ^m	0,86	10	0	0,7 ± 0,1	20,5	0,7 ± 0,1	18,6
Lu	0,11 ^m	—	10	1	0,12 ± 0,01	9,1	0,105 ± 0,009	—
Hf	7,35 ^m	8 [?]	9	2	7,8 ± 0,1	6,1	8,3 ± 0,1	3,8
Ta	0,91 ^r	0,8 [?]	9	0	0,96 ± 0,03	5,5	0,84 ± 0,02	5,0
Th	24,2 ^r	25	9	0	25,9 ± 0,5	7,0	26,3 ± 0,5	5,2
U	2,0 ^m	2,1	9	1	2,0 ± 0,1	0,0	2,0 ± 0,1	4,8
Ba	1870 ^m	1900	9	1	1896 ± 23	1,4	1910 ± 23	0,5
Cs	1,4 ^e	1,4	9	0	1,38 ± 0,03	1,4	1,38 ± 0,03	1,4
Sb	0,1 ^e	0,06 [?]	7	2	0,056 ± 0,007	44,0	0,049 ± 0,006	18,3
Rb	168 ^r	170	9	1	168 ± 2	0,0	169 ± 2	0,6
Sr	479 ^r	480	9	1	498 ± 12	4,0	498 ± 12	3,8
Co	5,5 ^m	5	6	0	4,9 ± 0,9	10,9	4,6 ± 0,9	8,0
Cr	7 ^e	8	7	0	5 ± 1	28,6	4,0 ± 0,9	50,0
Sc	3,7 ^m	3,5	9	0	4,1 ± 0,1	10,8	4,1 ± 0,1	17,1

r = valor recomendado; m = média; g = ordem de grandeza. 1 — utilizando-se valores de Flanagan (1973). 2 — utilizando-se valores de Abbey (1980). * — o erro associado refere-se a um limite de confiança de 95% para a média.

por vários autores (Gordon *et al.*, 1968; Brunfelt & Steinnes, 1969; Brunfelt *et al.*, 1974; Roelandts, 1977; Mantovani, 1979; Bonnot-Courtois, 1981) para o mesmo padrão, empregando a mesma metodologia. Os resultados mostram que as determinações efetuadas no presente trabalho são pelo menos de mesma qualidade que nos demais (Figs. 5 e 6).

Para testar-se a uniformidade do fluxo de nêutrons e a precisão do método experimental, efetuou-se o mesmo procedimento estatístico nas alíquotas de BCR-1 inseridas em cada conjunto, e situadas a diferentes distâncias relativamente ao padrão BCR-1 central. Na Tabela V encontram-se as médias dos valores calculados para cada conjunto. Estes resultados refletem a reprodutibilidade do mé-

todo, uma vez que não existem efeitos de matriz e contraste na concentração, e o tipo de classificação do valor tomado como “verdadeiro” não influi nos resultados.

Nota-se que com exceção do Nd, todos os erros são inferiores a 4%.

No caso do Nd, além de sua baixa seção de choque, tem curta meia vida, o que exige tempos de contagem extremamente longos, o que por vezes se torna impraticável. A vantagem em se eliminar as interferências através da separação radioquímica, apresenta um ulterior atraso no processamento da medida que, somado ao tempo de espera para o resfriamento da amostra, supera de muito a meia vida desse elemento.

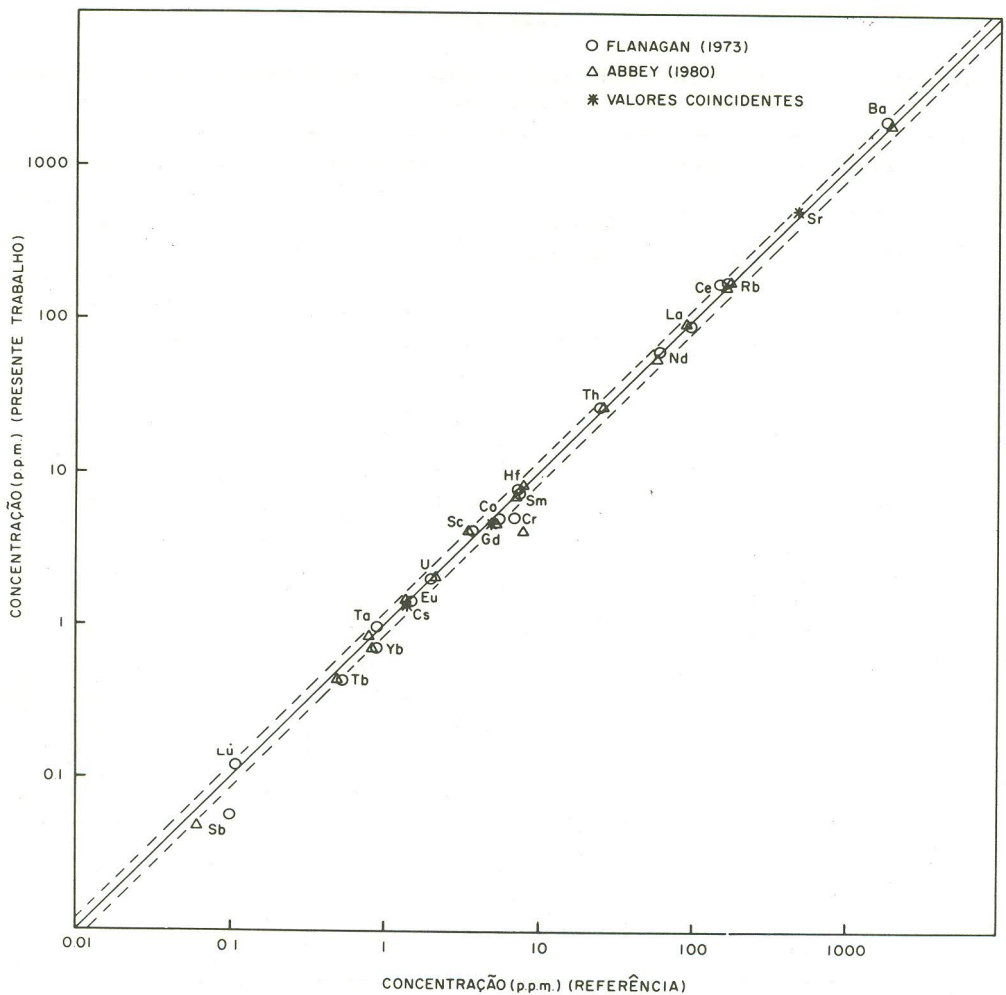


Fig. 5 — Comparação dos valores de concentração obtidos para o padrão G-2 no presente trabalho, com aqueles fornecidos por Flanagan (1973) e Abbey (1980). As linhas pontilhadas referem-se a um erro percentual de 15%.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia de análise, por ativação neutrônica, de amostras geológicas, que mostrou ser capaz de produzir medidas satisfatórias das concentrações da maioria dos elementos traços de interesse petrogenético. Entretanto, para alguns destes elementos os resultados podem ser melhorados quanto à precisão e exatidão. Por exemplo, para o ^{51}Cr (pico em 320 KeV) suspeita-se da existência de erros sistemáticos causados pelas interferências do ^{233}Pa (pico em 312 KeV) e da reação $^{54}\text{Fe}(n,\alpha)^{51}\text{Cr}$ que é bastante favorecida em ativações epitérmicas.

Esta última perturbação pode ser corrigida determinando-se a quantidade de ferro existente no padrão ou amostra, e descontando-se a quantidade de cromo produzida pela irradiação do ferro.

No caso do antimônio pode-se verificar a viabilidade de sua determinação através do ^{124}Sb ($T_{1/2} = 60$ d, pico de 1691 KeV) que requer tempos de contagem extremamente longos (≥ 10 h para concentrações $< .1$ ppm). Portanto, dadas as ambigüidades existentes na interpretação do comportamento geoquímico deste elemento (Taylor, 1962), uma estimativa do limite superior de concentrações é suficiente.

TABELA IV

Valores Obtidos para o Padrão G-2 em Vários Laboratórios

Elemento	CONCENTRAÇÃO (ppm)						
	Flanagan (1973)	1	2	3	4	5	6
La	96 ^m	81	n.d.	90	81,5	88,3	78
Ce	150 ^g	144	n.d.	149	156	148,8	132
Nd	60 ^m	n.d.	n.d.	57	55	51,3	43,6
Sm	7,3 ^m	8,7	6,87	7,31	6,73	6,8	6,6
Eu	1,5 ^r	1,37	n.d.	1,35	1,41	1,22	1,23
Gd	5 ^g	n.d.	n.d.	5,19	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	0,54 ^r	0,52	0,48	0,44	0,43	0,54	0,31
Yb	0,88 ^m	0,8	0,9	0,73	0,77	0,86	0,68
Lu	0,11 ^m	0,18	n.d.	0,112	0,11	0,10	0,11
Hf	7,35 ^m	7,8	7,64	n.d.	8,1	7,3	n.d.
Ta	0,91 ^r	1,0	0,73	n.d.	0,90	0,88	n.d.
Th	24,2 ^r	25,9	23,3	n.d.	24,9	23,5	n.d.
U	2,0 ^m	n.d.	1,93	n.d.	1,94	1,8	n.d.
Ba	1870 ^m	1800	1703	1540	1813	1951	n.d.
Cs	1,4 ^g	1,4	1,33	1,41	1,34	1,34	n.d.
Sb	0,1 ^g	< 0,6	< 0,07	n.d.	0,07	0,13	n.d.
Rb	168 ^r	129	161	188	167	n.d.	n.d.
Sr	479 ^r	n.d.	410	483	467	n.d.	n.d.
Co	5,5 ^m	4,3	n.d.	n.d.	4,61	5,5	n.d.
Cr	7 ^r	4,6	n.d.	n.d.	6,5	n.d.	n.d.
Sc	3,7 ^m	3,5	n.d.	n.d.	3,25	3,62	n.d.

r = recomendado; m = média; g = ordem de natureza; n.d. = não determinado.

1 — Gordon *et al.* (1968), utilizando padrão interno. 2 — Brunfelt & Steinnes (1969), utilizando padrão interno. 3 — Brunfelt *et al.* (1974), utilizando padrão BCR-1. 4 — Roelandts (1977), utilizando padrão BCR-1. 5 — Mantovani (1979), utilizando padrão BCR-1. 6 — Bonnot-Courtois (1981), utilizando padrão GS-N e padrão interno.

No caso do Nd, as características intrínsecas de seu rádio isótopo (147) não permitem uma determinação satisfatória, com os mesmos tempos de contagem dos demais elementos, para concentrações inferiores a 25 ppm. Uma alternativa seria a utilização do outro pico de energia (91 KeV), o que requer um tipo de detector de fótons diferente daquele utilizado.

Para o Yb, do valor determinado deveria ser descontado o efeito devido à interferência do ^{182}Ta , que emite uma radiação gama de 179,4 KeV, muito próxima daquela emitida pelo ^{169}Yb (177 KeV) (Baedeker *et al.*, 1977). Efetuando-se essa correção, o resultado obtido deveria apresentar um menor erro.

De acordo com Borley & Rogers (1979), Van der Sloot & Zonderhuis (1979) e Brunfelt & Steinnes (1978), em análises recentes, efetuadas no padrão BCR-1, foram obtidas concentrações para o Tb 10 a 20% superiores àquela fornecida por Abbey (1980) (Henderson & Williams, 1981). Considerando-se, então, valores de referência 1,1 e 1,2 ppm para a concentração do Tb no referido padrão, os valores calculados para o padrão G-2 apresentam um decréscimo no erro percentual, de 14 para 6 e 4%, respectivamente.

Gordon *et al.* (1968) evidenciaram o efeito da interferência de ^{152}Eu (1112 KeV), ^{65}Zn (1115 KeV) e ^{182}Ta (1122 KeV) no pico do

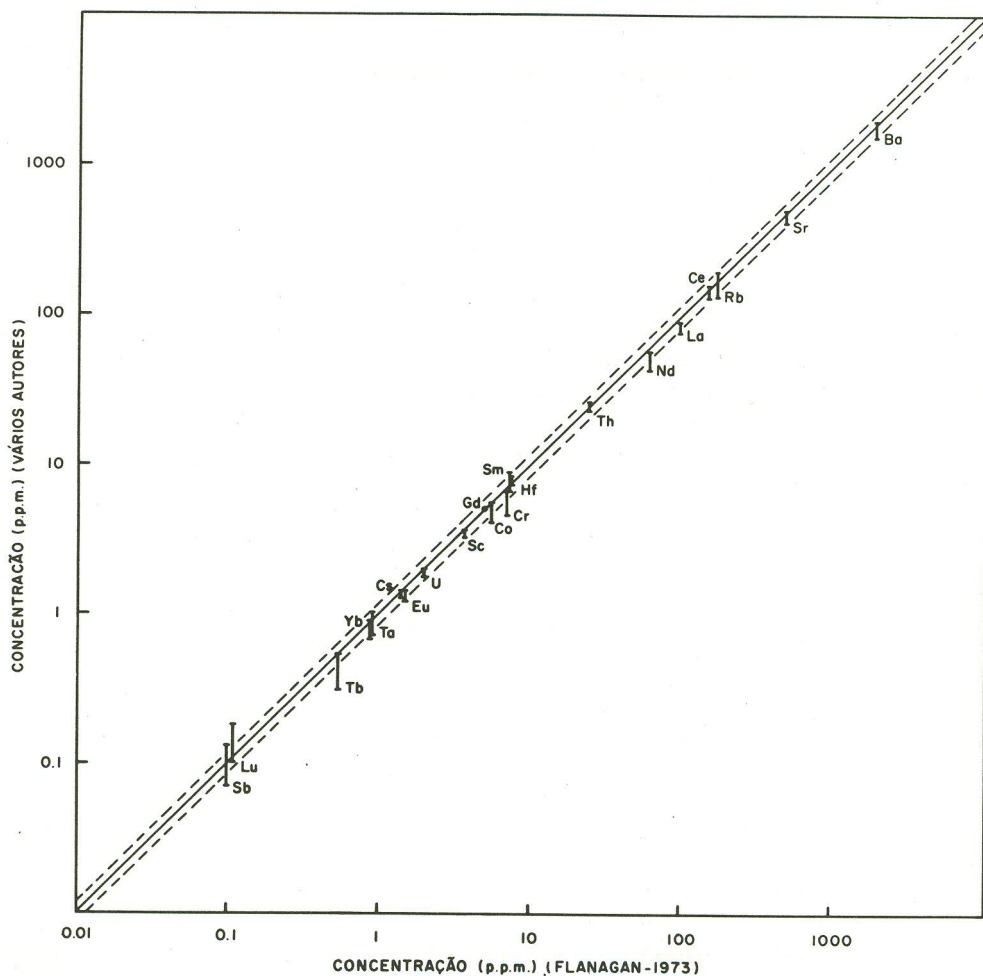


Fig. 6 — Comparação dos valores obtidos por vários autores para o padrão G-2, em relação àqueles fornecidos por Flanagan (1973). Para simplicidade na representação, utilizaram-se os intervalos de variação para cada elemento. Os valores individuais referentes a cada intervalo encontram-se na Tabela IV. As linhas pontilhadas referem-se a um erro percentual de 15%.

^{46}Sc (1120 KeV), e o efeito Compton devido a esse pico naquele de 889 KeV. No presente trabalho foi utilizado este último, sem efetuar qualquer correção devido ao efeito Compton. Entretanto, além dessa correção, dever-se-ia levar em conta a reação nuclear $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ que, segundo Baedeker *et al.* (1977), é favorecida para o tipo de ativação utilizada, incrementando a concentração calculada para esse pico em cada contagem. Isto contraria o resultado obtido que, a despeito das concentrações de Sc e Ti serem inferiores no G-2 comparado com o BCR-1, apresenta-se em excesso. Este resultado pode então ser atribuído à

pouca resolução do método para a baixa concentração observada, ou ao valor fornecido por Abbey (1980), sendo este, neste caso, inadequado para um dos padrões em estudo.

Excluindo os poucos elementos (Cr, Sb, Tb, Yb), que devido à baixa concentração, aliada às características nucleares, são desfavoráveis à análise multielementar, os demais apresentaram erros inferiores a 15% quando comparados com os valores fornecidos por Flanagan (1973) e Abbey (1980). Os erros percentuais atribuídos às medidas aqui determinadas apresentaram-se equivalentes, ou

TABELA V

Verificação da Reprodutibilidade do Método Utilizado, Através do Padrão BCR-1

Elemento químico	PADRÃO BCR-1						
	Concentração (ppm)		Número total de determinações	Número de determinações desprezadas	Concentração calculada * (Flanagan)	Concentração calculada * (Abbey)	Erro percentual (%)
	Flanagan (1973)	Abbey (1980)					
La	26 ^m	27	9	0	25,5 ± 0,8	25,6 ± 0,8	1,9
Ce	53,9 ^f	53	9	1	56 ± 2	55 ± 2	4,0
Nd	29 ^f	26?	8	0	34 ± 6	30 ± 5	15,8
Sm	6,6 ^m	6,5	9	0	6,6 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,2
Eu	1,94 ^f	2,0?	10	0	1,94 ± 0,06	2,00 ± 0,06	0,2
Gd	6,6 ^f	6,6?	8	0	6,8 ± 0,9	6,8 ± 0,9	2,7
Tb	1,0 ^f	1,0	9	0	0,99 ± 0,03	0,99 ± 0,03	0,8
Yb	3,36 ^m	3,4	10	1	3,4 ± 0,2	3,5 ± 0,2	1,5
Lu	0,55 ^f	0,5	10	1	0,55 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,4
Hf	4,7 ^m	5	9	0	4,7 ± 0,1	5,0 ± 0,1	0,9
Ta	0,91 ^f	0,8?	9	0	0,91 ± 0,04	0,80 ± 0,03	0,2
Th	6,0 ^f	6,1	9	0	6,0 ± 0,1	6,1 ± 0,1	0,7
U	1,74 ^m	1,7	9	0	1,74 ± 0,09	1,70 ± 0,09	0,2
Ba	675 ^f	680	9	1	669 ± 11	674 ± 11	0,9
Cs	0,95 ^f	0,95?	9	2	0,96 ± 0,02	0,96 ± 0,02	0,6
Sb	0,69 ^m	0,6	9	1	0,71 ± 0,06	0,62 ± 0,05	3,0
Rb	46,6 ^f	47	9	1	46 ± 1	46 ± 1	1,3
Sr	330 ^f	330	9	0	325 ± 12	325 ± 12	1,5
Co	38 ^e	36	6	0	38 ± 1	36 ± 1	0,3
Cr	17,6 ^m	15	8	0	17,6 ± 0,8	15,0 ± 0,7	0,2
Sc	33 ^e	33	9	0	33 ± 1	33 ± 1	0,6

* O erro associado refere-se a um limite de confiança de 95% para a média.

mesmo inferiores, àqueles citados por diversos autores para os mesmos padrão e metodologia.

AGRADECIMENTOS

Queremos expressar nossa reconhecida gratidão pelo apoio que temos recebido constantemente do Prof. Fausto W. Lima, *Diretor da Divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)*, onde foram efetuadas as medidas experimentais aqui apresentadas. O suporte econômico foi fornecido pelas entidades *CNPq*, *FAPESP* e *FINEP*.

RESUMO

Foi desenvolvida uma metodologia de análise por ativação neutrônica para o estudo multielementar de

amostras geológicas, junto à *Divisão de Radioquímica do IPEN*. Foi determinado um total de 21 elementos traços, sendo que 9 pertencem à família de Terras Raras, através de irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos. As análises efetuadas foram, seja do tipo instrumental, bem como por separação radioquímica para o grupo dos lanthanídeos. A metodologia foi testada utilizando dois padrões geológicos internacionais (BCR-1 e G-2) e é descrita em detalhe.

Os resultados obtidos para o padrão G-2, tomando o BCR-1 como referência, foram testados com auxílio de testes estatísticos apropriados, apresentando erros percentuais inferiores a 15% para todos os elementos, com exceção dos Cr, Sb e Yb. São então discutidos os possíveis motivos das discrepâncias observadas com relação aos valores da literatura.

A precisão do método desenvolvido, além de apresentar-se de boa qualidade na análise estatística dos critérios de rejeição de dados com o padrão G-2, foi testada também através do padrão BCR-1, e apresentou erros inferiores a 4% para todos os elementos, com exceção do Nd, devido às suas propriedades intrínsecas.

Uma comparação desses resultados, com aqueles obtidos por outros laboratórios, mostrou que as análises aqui efetuadas são pelo menos de mesma qualidade, além de apresentarem maior número de elementos determinados.

SUMMARY

A complete methodology for a multielementar analysis in geological material using the Neutron Activation Analysis was developed at the *Radiochemical Division of IPEN*. A total number of 21 trace elements, 9 of which belong to the Rare Earth group, was determined using thermal and epithermal neutron irradiations. Both, instrumental and radiochemical processings, applied to the BCR-1 and G-2 international geological standards, are described in detail. The results of suitable statistical tests, applied on the standard G-2 data, show an error smaller than 15% referring to all of the elements, except Cr, Sb and Yb. The observed differences between the obtained results and those from literature are discussed.

The good precision attained in the described method, which can be observed through the negligible number of rejected analysis in the statistical test applied to G-2, is confirmed when the same test is applied to the BCR-1 standard, which presents errors smaller than 4% for all of the elements except the Nd, due to its intrinsic properties.

A comparison between the results here presented and those from other laboratories, shows that besides a higher number of determined elements, the quality of the data obtained in the present work is at least as good as the rest.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBEY, S., (1980), Studies in "Standard Samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. *Geostandards Newsletter*, **4**, pp. 163-190.
- BAEDECKER, P.A., ROWE, J.J. & STEINNES, E., (1977), Application of epithermal neutron activation in multielement analysis of silicate rocks employing both coaxial Ge(Li) and low energy photon detector systems. *J. Radioanal. Chem.*, **40**, pp. 115-146.
- BEYER, W.H., (1968), *Handbook of tables for probability and statistics*. Chemical Rubber Co., 642 p.
- BONNOT-COURTOIS, C., (1981), *Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles*. Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur, Université de Paris-Sud-Centre d'Orsay.
- BORLEY, G.D. & ROGERS, N., (1979), *Geostandards Newsletter*, **3**, p. 89.
- BRUNFELT, A.O. & STEINNES, E., (1969), Instrumental activation analysis of silicate rocks with epithermal neutrons. *Analytica Chimica Acta*, **48**, pp. 13-24.
- BRUNFELT, A.O. & STEINNES, E., (1978), *Geostandards Newsletter*, **2**, p. 3.
- BRUNFELT, A.I., ROELANDTS, I. & STEINNES, E., (1974), Determination of rubidium, caesium, barium and eight rare earth elements in ultramafic rocks by neutron - activation analysis. *Analyst*, **99**, pp. 277-284.
- FLANAGAN, F.J., (1973), 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, pp. 1189-1200.
- FREY, F. A., HASKIN, M. A., POETZ, J. A. & HASKIN, L. A., (1968), Rare-earth abundances in some basic rocks. *Jour. Geophys. Res.*, **73**, pp. 6085-6096.
- GORDON, G.E., RANDLE, K., GOLES, G.G., CORLISS, J.B., BEESON, M.H. & OXLEY, S.S., (1968), Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution γ -ray detectors. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, pp. 369-396.
- HENDERSON, P. & WILLIAMS, C.T., (1981), Application on intrinsic Ge detectors to instrumental neutron activation analysis for rare earth elements in rocks and minerals. *Jour. Radioanal. Chem.*, **67**, pp. 445-452.
- LAUL, J.C., (1979), Neutron activation analysis of geologic material. *Atom. Energy Rev.*, **73**, pp. 603-695.
- LEDERER, C.M. & SHIRLEY, V.S., (1978), *Table of isotopes*. John Wiley & Sons.
- LIMA, F.W. & ATALLA, L.T., (1974), A simple program in Basic language for analysis of gamma spectra using a on-line minicomputer. *Jour. Radioanal. Chem.*, **20**, pp. 769-777.
- MANTOVANI, M.S.M., (1979), Determinação dos elementos traços nos granulitos de Ubatuba por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos. *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **51**, pp. 267-273.
- MANTOVANI, M.S.M., MARQUES, L.S., SOUSA, M.A., ATALLA, L.T., CIVETTA, L. & INNOCENTI, F., submetido à publicação, Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Paraná continental flood basalts of Santa Catarina State, Southern Brazil. *J. Petrology*.
- MARQUES, L.S., (1983), *Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná*. Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico da USP, 172 p.
- NALIMOV, V.V., (1963), *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley.
- ROELANDTS, I., (1977), Silicate rock and rock forming mineral neutron activation analysis. *Radiochimica Acta*, **24**, pp. 139-146.
- SOUSA, M.A., (1983), *Distribuição de elementos traços no perfil Guatá-Bom Jardim da Serra, Formação Serra Geral*. Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico da USP, 176 p.

- SOUZA, M.A., MARQUES, L.S. & ATALLA, L.T., (1982), *Determinação de neodímio e gadolínio em amostras geológicas por meio de análise por ativação com nêutrons*. Publicação IPEN-46.
- TAYLOR, S.R., (1962), *The application of trace elements to problem in petrology*. Em *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 6.
- VAN DER SLOOT, H. A. & ZONDERHUIS, J., (1979), *Geo-standards Newsletter*, 3, p. 185.
- WHITE, G.R., (1957), *Gamma-ray attenuation coefficients from 10 KeV to 100 MeV*. National Bureau of Standards, NBS - Circular 583 (USA).
- WHITLEY, J.E., MOYES, A.B. & BOWDEN, P., (1979), Determination of rare-earths in geological samples by neutron activation analysis. *Jour. Radioanal. Chem.*, 48, pp. 147-158.
- YULE, H.P. & GRIMM, C.A., (1980), *Tables of gamma-ray peaks observed in reactor neutron activation analysis*. Publicação 618023 CIN-CNEN, Rio de Janeiro.